



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111417614 A

(43)申请公布日 2020.07.14

(21)申请号 201880077681.8

(22)申请日 2018.12.13

(30)优先权数据

20176135 2017.12.19 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2018/050913 2018.12.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/122511 EN 2019.06.27

(71)申请人 奈斯特化学公司

地址 芬兰埃斯波

(72)发明人 亚纳·卡内尔沃 萨米·托皮宁

佩卡·努尔米

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 曲在丹

(51)Int.Cl.

C07C 45/48(2006.01)

C10G 3/00(2006.01)

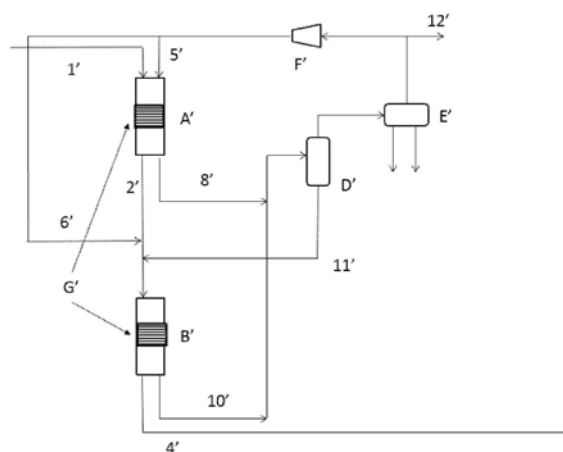
权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

生产用于燃料和石油应用的酮的方法

(57)摘要

本发明涉及一种由包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产酮的方法,该酮适用于制造基础油或柴油组分,该原料至少部分地为液体形式,该方法通过使原料经历催化酮化反应,其中酮化反应在包括一个或多个酮化反应器(A',B')的系统中进行,酮化反应器各自包括至少一个酮化催化剂床(G'),并进一步包括:-将原料(1')与包含CO₂的载气流(5')一起引入到酮化反应器中;-从酮化反应器排出的流出物(2',4')中分离出包含CO₂的气体(8',10'),从而将包含酮的流出物用作进一步的酮化反应器的原料(2')或用于从流出物中回收(4')酮;和-将分离的包含CO₂的气体(8',10')再循环并用于酮化反应器(A',B')的载气流中。本发明进一步涉及一种用于在一个或多个酮化反应器中生产酮的系统,以及一种包含CO₂并且在酮化反应中产生的气体用作载气的用途。



1. 一种由包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产酮的方法,所述酮适用于制造基础油或柴油燃料组分,其中所述原料至少部分地为液相,所述方法通过使所述原料进行催化酮化反应,其中所述酮化反应在包括一个或多个酮化反应器的系统中进行,每个所述酮化反应器包括至少一个酮化催化剂床,所述方法进一步包括:

- 将所述原料与包含CO₂的载气流一起引入到所述酮化反应器中;
- 从所述酮化反应器中排出的流出物中分离出包含CO₂的气体,从而将包含酮的所述流出物用作进一步的酮化反应器的原料或用于从所述流出物中回收酮;和
- 将分离的包含CO₂的气体再循环并用于所述酮化反应器中的载气流中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述原料至少60wt-%为液相,优选至少65wt-%、更优选至少70wt-%、至少75wt-%、至少80wt-%或至少90wt-%为液相,并且最优选100wt-%为液相。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中所述生物来源的原料包括饱和和游离脂肪酸和/或饱和脂肪酸酯,例如酯、酰胺、醛、醇、酸酐、金属盐或它们的混合物,优选脂肪酸甘油。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述生物来源的原料包括平均碳链长为C₄至C₂₄,优选平均碳链长为C₆至C₂₄的饱和和游离脂肪酸和/或饱和脂肪酸酯。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述催化剂床包含酮化催化剂,所述酮化催化剂是金属氧化物催化剂,优选地选自以下中的一种或多种:含Ti、Mn、Mg、Ca和Zr的金属氧化物催化剂,最优选所述酮化催化剂是含Ti的金属氧化物催化剂。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述原料中的温度为至少330℃,优选至少340℃,更优选至少350℃,甚至更优选至少355℃,并且最优选360-365℃。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述温度为365℃或更低。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述酮化反应器中的压力为至少1000kPa,优选至少1200kPa,更优选至少1300kPa,甚至更优选至少1500kPa,最优选至少2000kPa,或最优选至少2500kPa。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中液体进料流速WHSV为0.1至10h⁻¹,优选0.2至5h⁻¹,更优选0.3至3h⁻¹,最优选0.5至1h⁻¹。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中所述酮化反应在包含两个或更多个串联的酮化反应器的系统中进行,每个所述酮化反应器包含酮化催化剂床;所述方法进一步包括:

- 将所述原料与包含CO₂的第一载气流一起引入到第一酮化反应器中;和
- 从第一酮化反应器排出的流出物中分离出包含CO₂的气体,从而将所述流出物与包含CO₂的第二载气流一起引入到第二酮化反应器中;和
- 如果所述系统包含多于两个酮化反应器,从每个酮化反应器排出的流出物中分离出包含CO₂的气体,留下脱气的流出物,其随后与包含CO₂的进一步的载气流一起引入到下一个酮化反应器中;
- 从最终酮化反应器排出的流出物中分离出包含CO₂的气体,从而将包含酮的流出物用于回收;和
- 将分离的包含CO₂的气体流再循环并且用作所述酮化反应器中一个或多个中的载气

流。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中第一酮化反应器之后每个串联的酮化反应器中的压力低于前一酮化反应器中的压力。

12. 根据权利要求10和11中任一项所述的方法, 其中第一酮化反应器之后每个串联的酮化反应器中的催化剂床中的催化剂负载量高于第一酮化反应器中的催化剂负载量, 优选第二反应器中高出至少10%, 和/或优选第三反应器中高出至少50%。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法, 其中所述系统包括至少两个酮化反应器。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中从酮化反应器排出并且与包含CO₂的气体分离的流出物在引入到后续酮化反应器之前被加热。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法, 其中所述分离的包含CO₂的气体流在再循环之前被纯化, 并且在分离工艺中被回收, 所述分离工艺包括步骤: 将CO₂和H₂O蒸气与未反应的脂肪酸和挥发性有机化合物分离, 和/或将基本纯净的CO₂与废水分离, 诸如至少98%的纯度, 优选99%纯度的CO₂, 更优选99.5%, 最优选99.9%纯度的CO₂, 并且其中所述未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物被任选地再循环至所述酮化反应器。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中使所述分离的包含CO₂的气体经历纯化, 诸如通过冷却, 和任选地进一步纯化, 和/或其中在再循环至酮化反应器之前干燥回收到的纯化气体。

17. 根据权利要求15至16中任一项所述的方法, 其中回收基本纯净的CO₂并且进行压缩, 任选地在加热下进行压缩, 然后再循环到所述酮化反应器。

18. 根据权利要求16至17中任一项所述的方法, 其中将由所述冷却产生的热量用于在加热下压缩所述基本纯净的CO₂。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的方法, 其中所述方法进一步包括加氢脱氧步骤、任选的异构化步骤和任选的加氢精制步骤。

20. 一种系统, 用于通过根据权利要求1至19中任一项所述的方法, 从包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料, 通过使所述原料经历催化酮化反应来生产酮, 所述酮适用于制造基础油组分, 其中:

- 所述系统包括一个或多个酮化反应器(A', B'), 每个酮化反应器包括酮化催化剂床(G')、加热装置, 优选油加热器、所述原料(1')的入口装置和所述酮化反应器排出的流出物(2', 4')的出口装置, 其中

- 所述一个或多个酮化反应器各自进一步包括载气流(5', 6')入口装置、分离的包含CO₂的气体流(8', 10')的出口装置; 并且其中

- 所述系统进一步包括一个或多个气液分离器(D', E'), 用于将分离的气体流(8', 10')中的CO₂与H₂O蒸气、未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物、和/或挥发性有机化合物分离, 以及用于再循环和任选地压缩分离出的CO₂的装置(F'); 和

- 任选的用于包含未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的液体(11')的再循环装置以及用于分离的CO₂(12')的出口装置。

21. 根据权利要求20所述的系统, 进一步包括将分离的CO₂纯化为基本纯净的CO₂气体的装置, 优选至少98%的纯度, 更优选99%的纯度, 甚至更优选99.5%的纯度, 最优选99.9%

纯度的CO₂。

22. 根据权利要求20至21中任一项所述的系统,包括两个、三个或四个酮化反应器,优选以串联的方式。

23. 根据权利要求20至22中任一项所述的系统,其中

- 所述系统包括三个酮化反应器(A,B,C),优选以串联的方式,每个酮化反应器包括酮化催化剂床(G)、加热装置、原料(1)的入口装置和所述酮化反应器排出的流出物(2,3,4)的出口装置;其中

- 所述三个酮化反应器各自进一步包括载气流(5,6,7)的入口装置、分离的包含CO₂的气体流(8,9,10)的出口装置;并且其中

- 所述系统进一步包括一个或多个气液分离器(D,E),用于将分离的气体流(8,9,10)中的CO₂与H₂O蒸气、未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物、和/或挥发性有机化合物相分离,以及用于再循环和任选地压缩分离出的CO₂的装置(F);和

- 任选的用于包含未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的液体(11)的再循环装置和用于分离的CO₂(12)的出口装置。

24. 根据权利要求20至23中任一项所述的系统,其中所述一个或多个酮化反应器是滴流床反应器。

25. 根据权利要求20至24中任一项所述的系统,进一步包括用于纯化包含CO₂的气体的装置,诸如用于将CO₂和/或H₂O蒸气与挥发性有机化合物分离的装置。

26. 包含CO₂的气体在酮化反应中用作载气流的用途,其中所述包含CO₂的气体是在由包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产适用于制造基础油组分的酮的催化酮化反应中产生的,其中所述原料至少部分地为液相,所述催化酮化反应在一个或多个酮化反应器中进行,每个酮化反应器包括酮化催化剂床,并且其中所述气体已经与酮化反应器排出的流出物分离并再循环。

27. 根据权利要求26所述的用途,其用于增强包含酮化催化剂床的酮化反应器内的气流,其中使包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料经历酮化反应。

28. 根据权利要求26和27中任一项所述的用途,其中所述分离的包含CO₂的气体在再循环之前已经在分离工艺中纯化并进行回收,所述分离工艺包括步骤:将CO₂与H₂O蒸气和/或挥发性有机化合物分离并且任选地从废水中分离为基本纯净的CO₂。

29. 根据权利要求28所述的用途,其中所述分离的包含CO₂的气体在纯化之前已经冷却,和/或其中回收的纯化气体在再循环至所述酮化反应器之前已经被干燥。

30. 根据权利要求26至30中任一项所述的用途,其中在再循环至所述酮化反应器之前,已经回收基本纯净的CO₂并且进行压缩,任选地在加热下进行压缩。

31. 由权利要求1至19中任一项所述的方法可获得的酮用于制造基础油或基础油组分的用途。

生产用于燃料和石油应用的酮的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料和基础油生产领域。更具体地,本发明涉及一种在包含一个或多个酮化反应器的系统中从包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产酮的方法以及该酮用于制造燃料和基础油组分的用途。

背景技术

[0002] 基础油可用于现代发动机润滑技术。高质量的基础油应使发动机能够提供高水平的性能和功率,而不会损害燃油经济性或环境标准,并且在基础油和润滑剂的生产中需要可再生资源。来自生物质的油包含游离脂肪酸和/或甘油三酸酯,但是,对于具有所需质量的基础油,脂肪酸中的烃链长度太短。

[0003] 通过合并两个脂肪酸以形成长链酮的酮化是形成合适的长链烃(也可用作基础油或柴油燃料组分)的合适反应路线。长链酮可以很容易被氢化生成直链烃。这些烃又可以进一步异构化以生产各种基础油或柴油燃料组分。该路线基于以下反应方案:

[0004] 脂肪酸+脂肪酸 \Rightarrow 酮+CO₂+H₂O (酮化反应)

[0005] 酮+2H₂ \Rightarrow 正石蜡+H₂O (加氢脱氧反应)

[0006] 正石蜡 \Rightarrow 异石蜡 (异构化反应)

[0007] 因此,酮化可以是例如基础油生产技术中的第一步,并且是在适合酮化工艺的催化剂上进行的。例如在W0 2007/068795中公开了包括使用酮化反应的基础油生产技术,其通过引用并入本文。

[0008] 对于工艺的材料和能量效率而言,酮化步骤是整个工艺中的关键步骤,原因在于在应用于例如基础油中之前,酮产品会进行进一步的催化转化,例如加氢脱氧和异构化。酮化步骤对反应器温度敏感并且是吸热反应(即消耗能量),并且某些组分(特别是H₂O和CO₂)的汽化进一步降低反应器温度,从而对酮化过程产生不利影响。出于实际原因,与最佳温度相比,大型工厂通常在略低的温度下运行。但是,在比最佳温度低的温度下运行需要补偿大量的催化剂,这反过来会增加不需要的重副产物(如三聚体)的产生。

[0009] 此外,在酮化反应过程中产生的水抑制了酮化过程。

[0010] 最后,酮化反应需要使用催化剂床。酮化反应逸出/产生的气体可能会由于流经催化剂床的液体不均匀而在催化剂床处引起问题,从而进一步不利地影响反应。

[0011] 因此,需要增强基础油生产中的酮化步骤,目的是减少吸热反应和产水的不利影响。

[0012] US 2013/0310608公开了一种减少在乙酸酮化为丙酮过程中产生的挥发性有机化合物的排放的方法。该酮化产生含有二氧化碳和挥发性有机化合物的气态副产物流。可以将这种气态副产物流进料到用于加热酮化反应进料流的直燃炉中,在该炉中,挥发性有机化合物在炉中通过燃烧而被破坏。二氧化碳流进一步充当供应到炉中的燃料的稀释剂。

[0013] US 2017/324449公开了一种由脂肪酸生产酮或烃基础油的方法,脂肪酸优选源自生物来源。酮化反应在脱羧偶联区中以气相进行,其中,温度比在脱羧偶联区中脂肪酸分压

下脂肪酸的凝固点高20至100℃。

[0014] US 6,307,106公开了一种通过使相应的 α - β -不饱和醇与乙酰乙酸烷基酯反应制备低级不饱和酮的催化方法,以及用于该反应的合适的反应器系统。

[0015] 本发明的目的是提供一种改进的从生物来源的原料生产适用于制造基础油或柴油组分的酮的方法。

[0016] 另一个目的是提供一种生产适用于制造基础油或柴油组分的酮的方法,其中处理了吸热温度下降对酮化反应的不利影响,以便将反应器温度保持在可接受的范围内,并保持反应器中液相中的低水浓度。

[0017] 另一个目的是提供一种在不损害基础油或柴油燃料组分的质量的情况下能够以高脂肪酸利用率实现高酮产率的方法。

[0018] 使用本发明的方法实现了这些目的。

发明内容

[0019] 因此,在第一方面,本发明涉及一种从包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产酮的方法,该酮适合用于制造基础油或柴油组分,其中原料至少部分地为液相,该方法通过使原料经历催化酮化反应,其中酮化反应在包含一个或多个酮化反应器的系统中进行,每个酮化反应器均包含至少一个酮化催化剂床,该方法进一步包含:

[0020] • 将原料与包含CO₂的载气流一起引入酮化反应器;

[0021] • 从酮化反应器排出的流出物中分离出包含CO₂的气体,从而将包含酮的流出物用作进一步的酮化反应器的原料或用于从流出物中回收酮;和

[0022] • 将分离出的包含CO₂的气体再循环并且用于酮化反应器中的载气流中。

[0023] 通过本发明,有可能:

[0024] o 尽管酮化反应具有吸热特性,但仍应将操作温度保持在可接受的范围内;

[0025] o 对目标酮有较高的产率,特别是通过将反应器分成多于一个或数个单元并为这些单元提供中间加热来控制绝热温度降低;

[0026] o 通过使用载气将液态水汽提成气相来进一步提高产率;

[0027] o 避免额外分离的需要,因为在酮化反应过程中形成的CO₂也可以用作载气;

[0028] o 通过使用载气,使反应器(尤其是滴流反应器)中的液体和气体流量分布均匀且可预测;和

[0029] o 产生纯CO₂,其量对应于酮化反应中形成的气体量;和

[0030] o 产生作为副产物的烃,如柴油范围的烃,其可以返回酮化或被引导至加氢处理。

[0031] 从本质上讲,该方法不会产生任何废物,而只会产生可商业应用的产品,例如酮、柴油组分和纯CO₂以及水。

[0032] 已经观察到载气的使用加速了酮化反应。这主要由以下事实解释:载气流将形成的水从液相气提到气相侧。溶解在液体有机相中的水会抑制酮化反应的催化,而反应器气相中的水(与催化剂没有直接接触)是无害的。

[0033] 结合本发明发现,酮化反应对反应温度高度敏感,并且活化能为约160kJ/mol。另一方面,酮化的能量特性是吸热的,并且反应焓 ΔH 为30kJ/mol。这些反应特性的结合容易导致反应器效率低下,因为随着反应的进行,绝热行为将导致反应器温度从反应器入口向

反应器出口下降。从理论上讲,在尽可能高的温度下进行反应是有利的;但是,实际的局限性是没有经济的加热介质,并且在高温下有机化合物可能会衰败。

[0034] 本发明的方法基于以下发现:在工业规模的反应器中,需要通过反应工程来提高传质和传热特性,以提高酮化反应的活性和选择性。发现主要驱动因素如下:

[0035] o在酮化反应过程中,需要使用载气来汽提生成的水;

[0036] o反应物的浓溶液需要与催化剂良好接触;和/或

[0037] o需要合理的高反应物进料温度 and 良好控制绝热温度下降;和/或

[0038] o应通过避免过多的接触时间和催化剂过载来抑制副反应。

[0039] 潜在的工艺配置很多,而发现优选的替代方案是本发明提出的替代方案。从能耗的角度来看,应避免温度或压力变化过大,以最大程度地减少热交换器、泵和压缩机的运行费用。可行的WHSV应该较低,但要在产量目标和其它边界条件内达最大化。发现进料温度与WHSV(重时空速,即质量流量/催化剂质量)的组合是将产量调节至可接受水平的关键。

[0040] 在本发明的第二方面,涉及一种用于从包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产酮的系统,该酮适用于制造基础油组分,其通过使原料经历催化酮化反应,其中:

[0041] • 该系统包括一个或多个酮化反应器(A',B'),每个酮化反应器包括至少一个酮化催化剂床(G')、加热装置(优选油加热器)、原料(1')的入口装置和排出酮化反应器的流出物(2',4')的出口装置;其中

[0042] • 一个或多个酮化反应器各自进一步包括载气流(5',6')入口装置、分离的包含CO₂的气体流(8',10')的出口装置;并且其中

[0043] • 该系统进一步包括气液分离器(D',E'),用于将分离气体流中的CO₂与H₂O蒸气、未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物、和/或挥发性有机化合物分离,以及用于再循环和任选地压缩分离出的CO₂的装置(F');和

[0044] • 任选地用于包含未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的液体(11')的再循环装置和用于分离的CO₂(12')的出口装置。

[0045] 在本发明的第三方面,涉及包含CO₂的气体在酮化反应中用作载气流的用途,其中包含CO₂的气体是在从包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料生产酮(适用于制造基础油组分)的催化酮化反应中产生的,所述催化酮化反应在一个或多个酮化反应器中进行,每个酮化反应器均包含酮化催化剂床,并且其中所述气体已经与从酮化反应器排出的流出物分离并再循环。

[0046] 在本发明的第四方面,涉及可通过本发明的方法获得的酮用于制造基础油或基础油组分的用途。

[0047] 还观察到,如果脂肪酸处于液相,则对目标酮的选择性高,优选在95摩尔%的范围内,或甚至更高。这可以用以下来解释:酮化反应是二阶反应,浓缩反应物的存在有利于酮化。因此,在本发明所有方面的一个实施方式中,所述原料至少部分处于液相。

[0048] 定义

[0049] 脂肪酸

[0050] 术语脂肪酸是技术人员众所周知的,并且如本文所用,其表征由烃链和末端羧基组成的羧酸,特别是在脂肪和油中作为酯而存在的那些羧酸中的任何羧酸。

[0051] 原料

[0052] 在本发明的上下文中,生物来源的原料应理解为包含游离脂肪酸或脂肪酸衍生物并且适用于制造基础油组分的原料,脂肪酸衍生物诸如酯、酰胺、醛、醇、酸酐、金属盐或其混合物,脂肪酸具有4个或多个C原子。大多数植物或动物来源的脂肪酸都是直链化合物,最常包含偶数个碳原子,诸如6至24个碳原子,例如8、10、12、14、16、18、20或22个C原子,并且通常没有或只有痕量的奇数脂肪酸。脂肪酸可以是饱和的或不饱和的。脂肪酸酯为例如脂肪酸甘油。酮化反应需要游离脂肪酸,并且降解或低价值的生物油通常是游离脂肪酸和脂肪酸甘油(例如甘油三酸酯或部分甘油酯)的混合物。游离脂肪酸和脂肪酸酯的主要部分例如可以被认为多于50wt%,诸如多于70wt%,多于90wt%。

[0053] 可再生柴油燃料

[0054] 在本发明的上下文中,可再生柴油燃料应理解为衍生自未反应的脂肪酸或已被加氢处理成石蜡的经反应的生物来源的脂肪酸的酮化产物。石蜡通常是长链烃,就本发明而言,是指平均碳链长度为至少7个原子。

[0055] 可再生基础油

[0056] 在本发明的上下文中,可再生基础油应理解为源自生物来源的脂肪酸的酮化以形成酮。该酮通常是长链酮,就本发明而言,是指酮的平均链长为7个或更多个C原子。

[0057] 如WO 2007/068799中公开的,当基础油组分含有碳¹⁴C同位素时,表明其可用作可再生基础油,该文献在此引入作为参考。

[0058] 酮化反应器

[0059] 酮化反应器是连续操作的压力容器,其中酮化反应在酮化催化剂的固定床上进行。

附图说明

[0060] 图1示出了根据本发明的用于生产酮的系统的框图,该系统包括三个酮化反应器、两个气液分离器和一个压缩机。

[0061] 图2示出了根据本发明的用于生产酮的系统的框图,该系统包括两个酮化反应器、两个气液分离器和一个压缩机。

具体实施方式

[0062] 在描述本发明的实施方式时,为了清楚起见,将采用特定的术语。然而,本发明不旨在限于如此选择的特定术语,并且应理解,每个特定术语包括以相似方式操作以实现相似目的的所有技术等同物。

[0063] 在描述本发明的实施方式时,并没有明确描述所有可能实施方式的组合和排列。虽然如此,在互不相同的从属权利要求中叙述或在不同的实施方式中描述某些措施的这一事实,并不表示不能利用这些措施的组合来谋取益处。本发明设想了所描述的实施方式的所有可能的组合和排列。

[0064] 在每种情况下,本文的术语“包含(comprising)”、“包含(comprise)”和“包含(comprises)”,发明旨在其可分别任选地由术语“由……组成9consisting of)”、“由……组成(consist of)”和“由……组成(consists of)”替代。

[0065] 适于制造基础油或柴油燃料组分的酮的表述,是指由含脂肪酸的进料生产的酮,其中脂肪酸碳链长度为4个或更多个C原子,优选至少6个C原子,酮化时产生长度为至少7个C原子,优选至少11个C原子的酮。这些烃适合于制造具有较低碳数范围(通常为C7至C20)的柴油燃料组分;和具有较高碳数范围(诸如从C11向上)的基础油组分。

[0066] 本发明的第一方面

[0067] 根据本发明使用的原料是生物来源的,并且包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物,诸如酯、酰胺、醛、醇、酸酐、金属盐或它们的混合物。脂肪酸可以是饱和的或不饱和的,并且衍生物可以是例如脂肪酸酯,包括选自甘油一酸酯、甘油二酸酯和甘油三酸酯的甘油,脂肪酸酰胺和脂肪醇。

[0068] 生物来源的原料可以例如是选自:

[0069] i) 任何种类的脂肪,任何种类的蜡、植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡、鱼脂肪、鱼油、鱼蜡,和

[0070] ii) 通过水解、酯交换或热解从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼脂肪、鱼油、鱼蜡及它们的混合物获得的脂肪酸或游离脂肪酸,和

[0071] iii) 通过酯交换从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼脂肪、鱼油、鱼蜡及它们的混合物获得的酯,和

[0072] iv) 通过皂化从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼脂肪、鱼油、鱼蜡以及它们的混合物获得的脂肪酸的金属盐,和

[0073] v) 来自植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼脂肪、鱼油、鱼蜡以及它们的混合物的脂肪酸的酸酐,和

[0074] vi) 通过将植物、动物和鱼类来源的游离脂肪酸与醇酯化而获得的酯,和

[0075] vii) 从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼脂肪、鱼油、鱼蜡以及它们的混合物以脂肪酸的还原产物获得的脂肪醇或醛,和

[0076] viii) 回收的食品级脂肪和油,以及通过基因工程获得的脂肪、油和蜡,

[0077] ix) 二羧酸或多元醇,包括二醇、羟基酮、羟基醛、羟基羧酸和相应的二或多官能硫化物、相应的二或多官能氮化合物,

[0078] x) 来自藻类的化合物,

[0079] xi) 生物来源的进料的混合物。

[0080] 在本发明这一方面的第一实施方式中,原料至少部分地为液相。优选地,原料至少60wt-%为液相,优选至少65wt-%、更优选至少70wt-%、至少75wt-%、至少80wt-%或至少90wt-%为液相,并且最优选100wt-%为液相。

[0081] 在第二实施方式中,生物来源的原料可以包含饱和的游离脂肪酸和/或饱和的脂肪酸衍生物,诸如酯、酰胺、醛、醇、酸酐、金属盐或其混合物,优选脂肪酸甘油。

[0082] 在任意上述实施方式中,生物来源的原料包含具有C₄至C₂₄平均碳链长度的饱和和游离脂肪酸和/或饱和脂肪酸酯,优选平均碳链长度为C₆至C₂₄。

[0083] 在任意上述实施方式中,在酮化反应中,酮化催化剂床可包含酮化催化剂,其为金属氧化物催化剂。典型的金属包括Na、Mg、K、Ca、Sc、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ti、Sr、Y、Zr、Mo、Rh、Cd、Sn、La、Pb、Bi和稀土金属。优选地,金属选自以下一种或多种:含Ti、Mn、Mg、Ca和Zr的金属氧化物催化剂,最优选地,酮化催化剂是含Ti的金属氧化物催化剂。金属氧化物可以在

担体上。典型的担体是红土、铝土矿、二氧化钛、二氧化硅和/或氧化铝。

[0084] 在设计和控制酮化反应器内催化剂床的酮化性能时,要控制的最重要的参数是WHSV(即催化剂负载量)和原料温度。

[0085] 因此,在任意上述实施方式中,原料中的温度可以选择为至少330℃,优选至少340℃,更优选至少350℃,最优选至少355℃且最优选360–365℃,特别是如果进料的碳数为6或更高。

[0086] 在任意上述实施试中,液体进料流速WHSV可以选自 0.1 至 10h^{-1} ,优选 0.2 至 5h^{-1} ,更优选 0.3 至 3h^{-1} ,最优选 0.5 至 1h^{-1} 。

[0087] 在任意上述实施方式中,酮化反应器中的压力可以选择为至少1000kPa,优选至少1200kPa,更优选至少1300kPa,甚至更优选至少1500kPa,最优选至少2000kPa,或最优选至少2500kPa。当压力为500至5000kPa时,酸的大部分是液体形式。为了增强基础油的形成,压力优选为1500–2000bar,而为了柴油燃料组分,可以适用压力1000至5000kPa。

[0088] 在任何上述实施方式的特定实施方式中,酮化反应在包括两个或更多个串联的酮化反应器的系统中进行,每个酮化反应器包括酮化催化剂床;进一步包括:

[0089] • 将原料与包含 CO_2 的第一载气流一起引入第一酮化反应器;和

[0090] • 从第一酮化反应器排出的流出物中分离出包含 CO_2 的气体,从而将流出物与包含 CO_2 的第二载气流一起引入第二酮化反应器;和

[0091] • 如果系统包含多于两个酮化反应器,从各酮化反应器排出的流出物中分离出包含 CO_2 的气体,留下脱气的流出物并且随后将其与包含 CO_2 的进一步的载气流一起引入后续酮化反应器;

[0092] • 从最终酮化反应器排出的流出物中分离出包含 CO_2 的气体,从而将包含酮的流出物用于回收;和

[0093] • 回收所述分离的包含 CO_2 的气体流并且用作酮化反应器的一个或多个中的载气流。

[0094] 在本实施方式中,其中酮化反应器串联布置,可以将第一酮化反应器之后的每个酮化反应器中的压力调节为低于前一酮化反应器中的压力。通过按降序选择压力,压差驱动液体流而无需泵送。

[0095] 在这一实施方式中,其中酮化反应器串联布置,在第一酮化反应器之后的每个酮化反应器中催化剂床中的催化剂负载量高于第一酮化反应器中的催化剂负载量,优选高至少50%。

[0096] 这一量度有助于控制酮化过程中的绝热温度降低,并使操作更具成本效益。例如,催化剂负载量在第二反应器中优选高至少10%,和/或(如果系列中包括三个反应器)优选第三反应器中高至少50%。

[0097] 在任意上述实施方式中,酮化系统可包括至少两个酮化反应器,并且从酮化反应器排出并与包含 CO_2 的气体分离的流出物在引入后续酮化反应器之前可以被加热。

[0098] 在任意上述实施方式中,分离的包含 CO_2 的气体流在再循环和回收之前可以在分离工艺中进行纯化,该工艺包括步骤:将 CO_2 和 H_2O 蒸气与未反应的脂肪酸、脂肪酸衍生物和挥发性有机化合物分离,和/或从废水中分离出基本纯的 CO_2 ,诸如纯度至少98%,优选纯度99%的 CO_2 ,更优选纯度99.5%,最优选纯度99.9%的 CO_2 ,并且任选地将未反应的脂肪酸和

脂肪酸衍生物循环至酮化反应器。

[0099] 在再进料到反应器之前将CO₂纯化使气体干燥并提高酮化反应速率,还有助于避免循环回路中其它轻质产物的富集。

[0100] 在任意上述实施方式中,对分离的包含CO₂的气体进行纯化,诸如通过冷却和可选地进一步纯化,和/或可以将回收的纯化气体先干燥,然后再循环至酮化反应器。

[0101] 在任意上述实施方式中,可以回收基本纯的CO₂并在将其循环至酮化反应器之前进行压缩,任选地在加热下压缩。

[0102] 在任意上述实施方式中,冷却产生的热量可用于在加热压缩基本纯的CO₂。

[0103] 在任意上述实施方式中,该方法可以进一步包含加氢脱氧步骤、任选的异构化步骤和任选的加氢精制步骤。如果要生产基础油组分,则需要加氢脱氧步骤。

[0104] 加氢脱氧和异构化

[0105] 加氢脱氧步骤和异构化步骤(如果应用)可以同时进行,也可以依次进行。产物是包含可再生基础油的脱氧和任选异构化的基础油流。

[0106] 加氢脱氧反应在氢气存在下进行,并且可以在加氢脱氧催化剂存在下进行,诸如担体(例如氧化铝担体、沸石担体或混合担体)上的CoMo、NiMo、NiW、CoNiMo。加氢脱氧步骤可以例如在250至400℃范围内的温度下,在20至80巴范围内的压力下,在0.5至3h⁻¹范围内的WHSV和350-900nl/l的H₂/油比下,使用催化剂(如任选地担载在氧化铝担体上的NiMo)来进行。

[0107] 可以使加氢脱氧步骤的产物进行在氢气和异构化催化剂存在下的异构化步骤。异构化催化剂可以是贵金属双官能催化剂,例如Pt-SAPO或Pt-ZSM-催化剂或NiW。异构化步骤可以例如在250-400℃的温度和10-60巴的压力下进行。例如,异构化步骤可以在250-400℃的温度、10至60巴的压力、0.5-3h⁻¹的WHSV和100-800nl/l的H₂/油比下进行。

[0108] 加氢脱氧和加氢异构化步骤可以在同一催化剂床上在单一步骤中进行,使用用于这一组合步骤的单一催化剂,例如NiW或Pt催化剂,诸如Pt/SAPO与担体上的Mo催化剂(例如氧化铝上的NiMo)的混合物。

[0109] 加氢精制

[0110] 在加氢精制步骤中,如果应用,则通过进一步的氢化步骤使产物稳定。加氢精制步骤可用于稳定产品,并且涉及例如将酮化反应及后续可选的加氢脱氧和异构化步骤之后存在的双键或芳族化合物氢化。加氢精制步骤可以在低于300℃的温度和100至200巴的压力下进行。WHSV可以为例如0.5-3.0h⁻¹并且H₂/油比可以为例如100-500nl/l。

[0111] 本发明的第二方面

[0112] 在本发明这一方面的第一实施方式中,其可以进一步包含用于将分离的CO₂纯化为基本纯的CO₂气体(优选至少98%的纯度,更优选99%的纯度,甚至更优选99.5%的纯度,最优选99.9%的纯度的CO₂)的装置。

[0113] 在第二个实施方式中,根据本发明的系统可包括两个、三个或四个酮化反应器,优选是串联的。

[0114] 在这些实施方式的任何一个中,所述系统可以包括优选串联的三个酮化反应器(A,B,C),每个包括一个或多个酮化催化剂床(G)、加热装置、原料(1)的入口装置和从酮化反应器排出的流出物(2,3,4)的出口装置;其中

[0115] • 所述三个酮化反应器的每一个进一步包括载气流 (5,6,7) 的入口装置、分离的包含CO₂的气体流 (8,9,10) 的出口装置;并且其中

[0116] • 所述系统进一步包括一个或多个气液分离器 (D,E), 用于将分离的气体流 (8,9,10) 中的CO₂与H₂O蒸气、未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物和/或挥发性有机化合物分离, 和用于再循环并任选地压缩分离出的CO₂的装置 (F); 和

[0117] • 任选的用于包含未反应的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的液体 (11) 的再循环装置和用于分离的CO₂ (12) 的出口装置。

[0118] 在这些实施方式的任何一个中, 一个或多个酮化反应器是滴流床反应器。

[0119] 在这些实施方式的任何一个中, 系统可以进一步包括用于纯化包含CO₂的气体的装置, 诸如用于将CO₂和/或H₂O蒸气与挥发性有机化合物分离的装置。

[0120] 本发明的第三方面

[0121] 在本方面的第一实施方式中, 使用包含CO₂的气体作为载气流具有增强包含酮化催化剂床的酮化反应器内的气流, 其中对包含脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的生物来源的原料进行酮化反应。“增强”是指在整个反应区中允许更均匀的气流模式。由于反应器同时具有CO₂循环气和反应器入口中存在的液体原料相, 因此将有连续的气流通过反应器。这可防止通常在单相反应器中由于反应过程中产生气体而引起的浓度梯度分布不均。

[0122] 在本方面的第二实施方式中, 并且在再循环之前, 在分离的工艺中已经对分离的包含CO₂的气体进行纯化和回收, 该工艺包括步骤: 将CO₂与H₂O蒸气和/或挥发性有机化合物分离并且任选地从废水中分离为基本纯的CO₂。在再循环之前, 可以将部分CO₂作为产品回收。这种CO₂非常纯净。

[0123] 在任意上述实施方式中, 分离的包含CO₂的气体已经过纯化, 例如通过冷却、任选地进一步的纯化, 和/或在再循环至酮化反应器之前已经将回收的纯化气体进行干燥。

[0124] 在任意上述实施方式中, 在再循环至酮化反应器之前, 已经将基本纯的CO₂回收并且进行压缩, 任选地在加热条件下进行压缩。

[0125] 本发明的第四方面

[0126] 在本发明的第四方面, 涉及可通过本发明方法获得的酮用于制造基础油组分或用于基础油组分生产的中间材料中的用途。

[0127] 基础油可进一步用于制造包括润滑剂、机油和金属加工液在内的产品。

[0128] 基础油影响其最终产品或应用的许多参数, 例如粘度、氧化稳定性、挥发性、冷流特性 (例如倾点) 和粘度指数。

[0129] 可以由根据本发明获得的酮制造的基础油满足美国石油学会 (API) 的III组的要求, 其将基础油分为五个主要组。I至III组是不同质量的石油基础油。

[0130]	表1	API基础原料类别			
	组	硫, wt-%		饱和物, %	粘度指数(VI)
	I	> 0.03	and/or	< 90	80 - 119
	II	≤ 0.03	And	≥ 90	80 - 119
	III	≤ 0.03	And	≥ 90	≥ 120
	IV	合成聚 α -烯烃(PAO)			
	V	除I-IV组以外的任何其它类型的基础油			

[0131] 现在参考附图描述本发明的示例性实施方式。

[0132] 图1示出了根据本发明的用于生产酮的系统的框图,该系统包括三个酮化反应器、两个气液分离器和一个压缩机。

[0133] 图2示出了根据本发明的用于生产酮的系统的框图,该系统包括两个酮化反应器、两个气液分离器和一个压缩机。

[0134] 图1

[0135] 设备:

[0136] A反应器

[0137] B反应器

[0138] C反应器

[0139] D气液分离器

[0140] E气液分离器

[0141] F压缩机

[0142] G酮化催化剂床

[0143] 流:

[0144] 1到反应器A的脂肪酸原料

[0145] 2来自反应器A的液体

[0146] 3来自反应器B的液体

[0147] 4来自反应器C的液体

[0148] 5到反应器A的CO₂

[0149] 6到反应器B的CO₂

[0150] 7到反应器C的CO₂

[0151] 8来自反应器A的气体

[0152] 9来自反应器B的气体

[0153] 10来自反应器C的气体

[0154] 11来自气液分离器D的液体

[0155] 12产物CO₂

[0156] 在酮化系统中加工至少部分地为液体形式并且包含平均链长为C_n (n=4或更大)的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的脂肪酸原料(1),其中所述酮化反应在包含三个串联的反应

器(A,B,C)的催化剂床系统中进行。酮化催化剂床(G)包括合适的酮化催化剂,例如含Ti的金属氧化物催化剂。第一反应器(A)装载有一定量的所述催化剂,第二反应器(B)装载有比反应器A更高量的所述催化剂,并且第三反应器(C)装载有比反应器B更高量的所述催化剂。

[0157] 在所有反应器(A,B,C)中,反应温度是相同的,例如330–365℃。使用例如油加热器进行原料1和中间液流(2,3)的加热。三个反应器(A,B,C)中的入口压力随着进料通过三个反应器而下降,使得反应器A中的压力高于反应器B中的入口压力,该压力再次高于反应器C的入口压力;反应器中的入口压力为例如至少1000kPa。

[0158] 酮化的目标产物是平均链长为 C_{2n-1} 的酮。

[0159] 原料1通过入口装置以合适的液体进料流速导入反应器A。同时,将CO₂流(5)作为载气导入反应器A。

[0160] 离开反应器A的流出物(2)包含通过酮化反应产生的酮以及CO₂。从流出物(2)中分离出CO₂,回收并且作为气体流(8)导入到第一气液分离器(D)。

[0161] 将流出物2的剩余部分(不含CO₂)导入到反应器B,并同时CO₂流(6)作为载气导入反应器B。离开反应器B的流出物(3)也包含通过酮化反应产生的酮以及CO₂。如为液体2所述,从流出物3中分离出CO₂,回收并且作为气体流(9)导入到第一气液分离器(D)。

[0162] 最后,获得离开反应器C包含由酮化反应产生的酮以及CO₂的流出物(4)。如为流出物2所述,从流出物4中分离出CO₂,回收并且作为气体流(10)导入到气液分离器D。气体流10与流出物4的分离留下目标酮,供回收和进一步处理。

[0163] 将从反应器流出物(2,3,4)回收的每种气体流(8,9,10)冷却并且导入到气液分离器D。气液分离器D中的分离留下包含CO₂和H₂O蒸气的气流,该气流被引导至第二分离器(E)。在分离器E中回收CO₂并且纯化为基本纯净的CO₂流(12)。之后,在压缩机(F)中将CO₂流12压缩,随后将其用作要在反应器(A,B,C)之一中使用的载气流。来自分离器E的液体流包含水以及单独少量适用于柴油的有机化合物流。

[0164] 通过冷却气体流(8,9,10)而释放的热量部分地用于重新加热压缩的CO₂。

[0165] 图2

[0166] 设备:

[0167] A' 反应器

[0168] B' 反应器

[0169] D' 气液分离器

[0170] E' 气液分离器

[0171] F' 压缩机

[0172] G' 催化剂床

[0173] 流:

[0174] 1' 到反应器A' 的脂肪酸原料

[0175] 2' 来自反应器A' 的液体

[0176] 4' 来自反应器B' 的液体

[0177] 5' 到反应器A' 的CO₂

[0178] 6' 到反应器B' 的CO₂

[0179] 8' 来自反应器A' 的气体

[0180] 10' 来自反应器B' 的气体

[0181] 11' 来自气液分离器D' 的液体

[0182] 12' 产品CO₂

[0183] 在酮化系统中加工至少部分地为液体形式并且包含平均链长为C_n (n=4或更大) 的脂肪酸和/或脂肪酸衍生物的脂肪酸原料(1'), 其中酮化反应在包括两个串联的反应器(A', B') 的催化剂床系统中进行。酮化催化剂床(G') 包括合适的酮化催化剂。第一反应器(A') 装载有一定量的催化剂, 并且第二反应器(B') 装载有比反应器A' 更高量的催化剂。

[0184] 在两个反应器(A', B') 中, 反应温度是相同的, 例如330-365℃。使用例如油加热器来实现原料1和中间液体流(2') 的加热。反应器(A', B') 的入口压力随进料通过两个反应器而下降, 以便反应器A' 中的压力高于反应器B' 中的入口压力; 反应器中的入口压力为例如至少1000kPa。

[0185] 酮化的目标产物是平均链长为C_{2n-1} 的酮。

[0186] 通过入口装置以适当的液体进料流速将脂肪酸原料1' 引导至反应器A'。同时, 将CO₂流(4) 作为载气导入到反应器A'。

[0187] 离开反应器A' 的流出物(2') 包含由酮化反应产生的酮及CO₂。从流出物2' 中分离出CO₂, 回收并且作为气体流(8') 导入到第一气液分离器(D')。

[0188] 将流出物2' 的剩余部分(不含CO₂) 引导到反应器B', 并同时CO₂流(6') 作为载气引导到反应器B'。离开反应器B' 的流出物(4') 也包含酮化反应产生的酮以及CO₂。如为液体2' 所述, 从流出物4' 中分离出CO₂, 回收并作为气体流(10') 引导至气液分离器D'。气体流(10') 与流出物4' 的分离留下目标酮, 供回收和进一步处理。

[0189] 将从反应器流出物(2', 4') 回收的各气体流(8', 10') 冷却并且导入到气液分离器D'。气液分离器D' 中的分离留下包含CO₂和H₂O的气流, 将其导入到第二分离器(E')。在分离器E' 中回收CO₂并且纯化为基本纯净的CO₂流(12')。此后, 在压缩机(F') 中将CO₂流12' 压缩, 然后将其用作要在反应器(A', B') 之一中使用的载气流。

[0190] 通过气体流(8, 10') 的冷却释放的热量被部分地用于重新加热压缩的CO₂。

[0191] 实施例

[0192] 实施例1 (图1)

[0193] 在设计中, 将棕榈酸的纯C₁₆级分用作原料, 其中在包含三个串联的反应器(A, B, C) 的滴流床系统中进行反应。酮化催化剂床(G) 包括K₂O/TiO₂催化剂; 装量为第一反应器13, 000kg, 第二反应器14, 000kg且第三反应器22, 000kg。

[0194] C₁₆酸酮化的目标产物是C₃₁-酮。

[0195] 所有反应器(A, B, C) 中的进料温度为350℃。三个反应器的入口压力为: 第一反应器(A) 中1700kPa, 第二反应器(B) 中1500kPa, 且第三反应器(C) 中1300kPa。

[0196] 通过入口装置将棕榈酸原料(1) 导入到第一反应器(A)。

[0197] 液体进料流速为20, 000kg/h。CO₂流(5, 6, 7) 为15, 000kg/h。

[0198] 棕榈酸的正常沸点为约351℃, 并且将1000kPa视为最小工艺压力。

[0199] 将CO₂用作载气并且作为入口载气流(5, 6, 7) 导入到各反应器(A, B, C)。从每个反应器(2, 3, 4) 的流出物中分离出在各反应器中由酮化反应产生的CO₂, 回收并且作为气体流(8, 9, 10) 导入到气液分离器(D, E)。在第一分离器(D) 中, 从结转的液体有机物(主要是未反

应的原料)中分离出CO₂和H₂O蒸气,并且将在该分离器(11)中分离出的液体再循环到第三反应器(C)。将来自分离器D的气体流导入到第二分离器(E),其中将CO₂回收并且纯化至基本纯净的CO₂流,在将其用作要在各反应器(A,B,C)中使用的载气流之前,在压缩机(F)中进行压缩。来自分离器E的液体流包含水以及单独少量适用于柴油的有机化合物流。从分离器E排出的纯CO₂的主要部分被导入到压缩机,而将一部分CO₂(等于作为酮化的副产物产生的量)分开为基本纯净的CO₂产品。

[0200] 使用油加热器将原料(1)和中间液体流(2,3)加热到350℃的工作温度。将气体流(8,9,10)冷却至272℃,然后在第一分离器(D)中进行分离,并且将释放的热量被部分地用于再加热压缩的CO₂。这些流还需要额外的加热和冷却,实现为在200℃下运行的空气冷却器,用于额外冷却所述气体流。对于两个分离器(D,E)之间的进一步冷却,使用在40℃下运行的水冷却器。

[0201] 实施例2:

[0202] 产率和质量流量

[0203] 酮化反应以高产率和高选择性提供了C₃₁。结果示于表2。

[0204]

表 2: 产率和质量流量	
液体产品	
原料脂肪酸的摩尔转化率	99%
对 C31 酮的摩尔选择性	93%
由棕榈酸产生 C31 酮的重量基准产率(理论 87.9%)	82% (理论产率的 93%)
基础油前体的重量基准产率(C31 酮、其它酮、重质)	85%
由棕榈酸产生柴油前体的重量基准产率	2%
基础油前体中重质的质量分数	3.8%
基础油前体的总质量流量 kg/h	17,040
CO₂ 产品, 从再循环中分离	
质量流量 kg/h (12)	1,710

[0205]

CO ₂ 的纯度	99.99%
来自第二分离器(E)的有机侧流	
质量流量 kg/h	190
柴油前体的重量分数	92%
来自第二分离器(E)的废水	
质量流量 kg/h	690
水的纯度	100%

[0206] 结果表明,可以以高产率的目标酮实施酮化过程。本实施例包括三个串联的滴流床反应器,在反应器A和B之后,水的汽提和液体中间产物流的再加热。基础油前体总产率为理论值87.9%的85重量%。唯一的副产品是少量的柴油前体、水和CO₂。当在350℃的温度和1800kPa的原料压力下运行时,基本情况假设20,000kg/h原料。将CO₂用作工艺中的载气,再循环,并且由酮化产生的量可以99.99%的纯度回收并且可以视为另一种产品(1710kg/h)。总的CO₂流量为15,000kg/h。

[0207] 能源消耗:

[0208] 表3提供了热交换器、泵和压缩机的数据。反应器气体流出物的冷却(-686kW)提供集成交换器中CO₂再加热所需的热量的一部分(686kW)。

[0209]

表 3	
热交换器	
脂肪酸进料加热器(将原料从 100°C 加热到 350°C)	4257 kW
用于来自反应器 A 的液体产物的加热器	130 kW
用于来自反应器 B 的液体产物的加热器	522 kW
用反应器气相流出物(5, 6, 7)的交换器	-686 kW
用于加热再生 CO ₂ 的交换器(12)	686 kW

[0210]

额外冷却反应器气体流(5, 6, 7)的空气冷却器	-692 kW
用于额外加热再循环的 CO ₂ 流的电加热器	838 kW
用于气液分离器(D, E)的气体流出物的水冷却器	-1222 kW
泵	
液体产物泵(HDO 的排放压力 4500 kPa)	25.3 kW
将未反应的原料返回到反应器 C 的泵(11)	1.3 kW
压缩机	
用于再加压 CO ₂ (F)	154 kW

[0211] 实施例3:

[0212] 表4显示了其它关键酮化参数的范围

[0213]

表4		
过程变量	最小	最大
CO ₂ 流 (kg/h)	低至仍然有效	15,000
温度 (°C)	330	360
压力 (kPa)	1000	2500
WHSV (1/h)	0.2	尽可能高

[0214] 实施例4:

[0215] 发明人还针对进料温度340、345和350℃测试了新鲜催化剂的合适催化剂负载量, 以达到可接受的基本情况性能。测试条件列于表5。显示, 进料温度/催化剂负载组合导致了较高的基础油前体产率, 即>83wt.-% (理论值为87.9wt.-%)。

[0216]

表 5				
$T_{原料}$	反应器 A 的负载量	反应器 B 的负载量	反应器 C 的负载量	有效的 WHSV (1/h)

[0217]	340°C	20,000 kg	22,000 kg	33,000 kg	0.27
	345°C	16,000 kg	17,000 kg	25,000 kg	0.34
	350°C	13,000 kg	14,000 kg	22,000 kg	0.41
	355°C	11,000 kg	12,000 kg	18,000 kg	0.49
	360°C	8,000 kg	9,000 kg	15,000 kg	0.63

[0218] 如果系统在340°C或更低的温度下工作,则有利地是使用四个而不是三个反应器。

[0219] 实施例5 (图2)

[0220] 所需反应器的数量取决于生产能力和目标产率。对于基本情况操作,最佳的是三反应器工艺配置。对于较小的生产能力,如图2所示的2反应器工艺配置足以提供良好的酮产率。反应器中的绝热温降限制在十摄氏度,这决定了反应器的尺寸,即催化剂的负载量。定性地讲,该操作等效于实施例1中所述的操作。

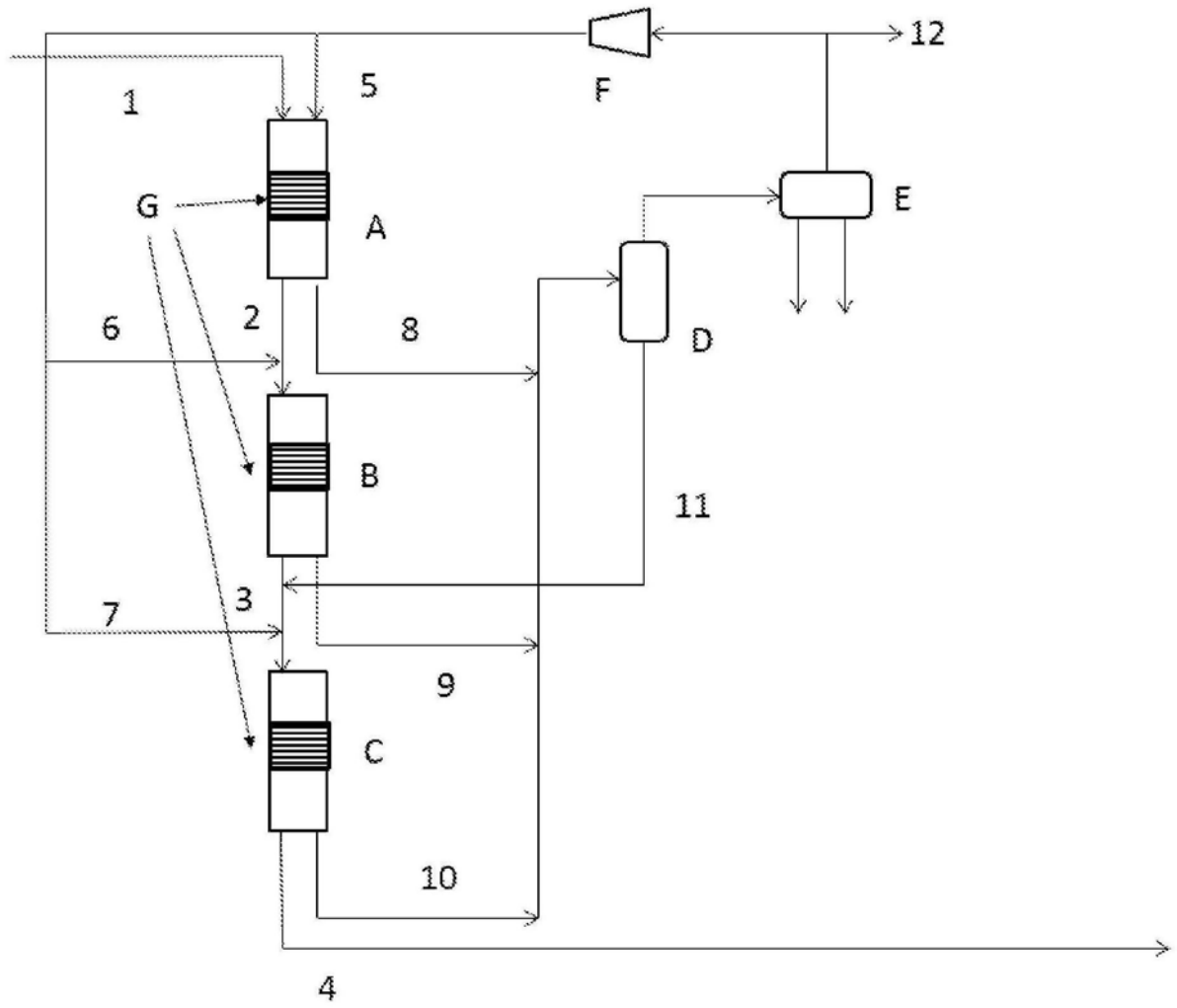


图1

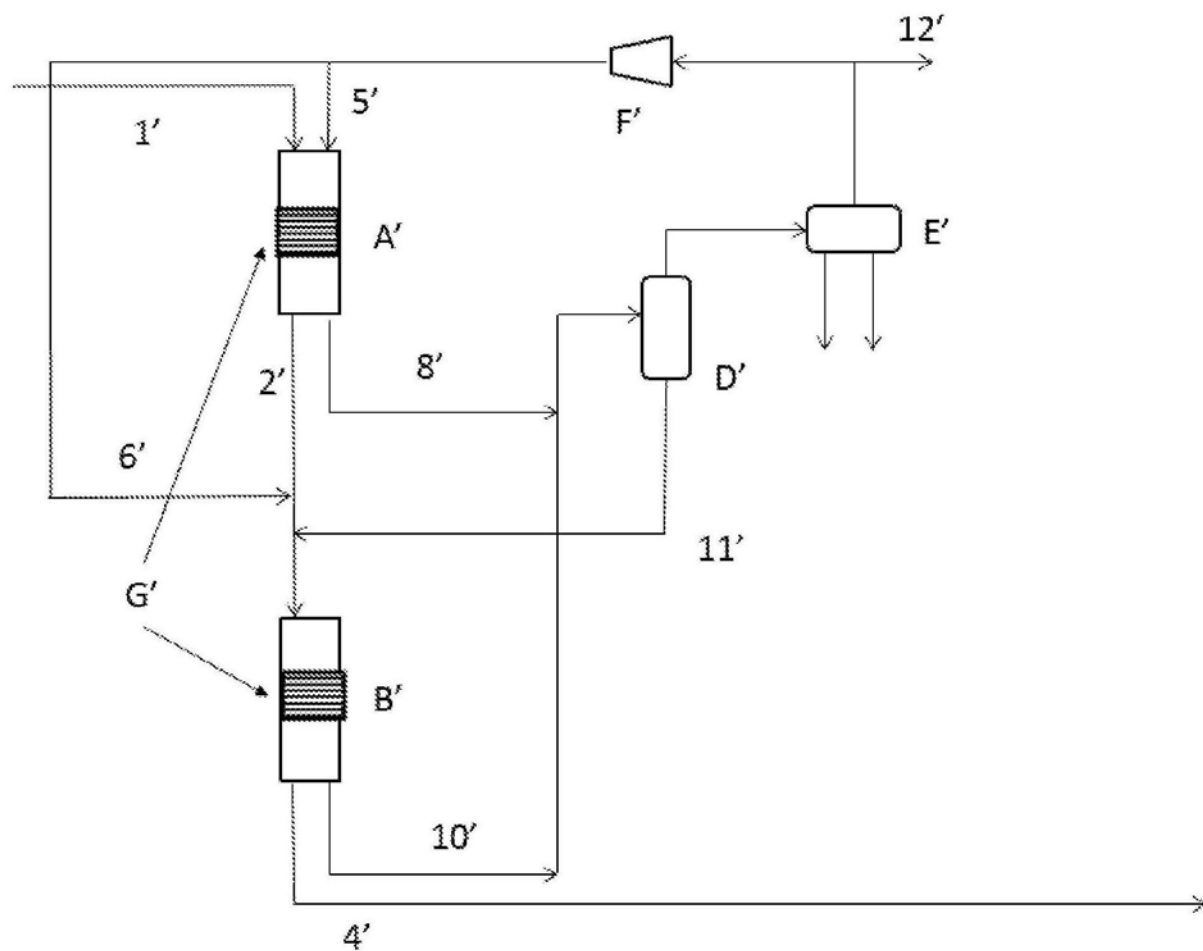


图2